

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09202611 A**

(43) Date of publication of application: **05.08.97**

(51) Int. Cl.

**C01B 33/037**

(21) Application number: **08011208**

(22) Date of filing: **25.01.96**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

(72) Inventor: **ARAYA MATAO**

(54) **REMOVAL OF BORON FROM METALLIC SILICON**

bath together with a carrier gas.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove boron from metallic silicon in high accuracy without causing the clogging of a blowing nozzle by using a solid decomposable at a specific high temperature to generate H<sub>2</sub>O and/or CO<sub>2</sub> and blowing the solid into a molten Si

SOLUTION: One or more kinds of solids decomposable at  $\leq 1400^{\circ}\text{C}$  to generate H<sub>2</sub>O and/or CO<sub>2</sub> are blown into a molten Si bath together with a carrier gas. Ar, H<sub>2</sub>, CO, etc., can be used as the carrier gas. The solid is e.g. Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> or their mixture.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-202611

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 33/037

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 1 B 33/037

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-11208

(22) 出願日 平成8年(1996)1月25日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 荒谷 復夫

千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小杉 佳男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属シリコン中のボロン除去方法

(57) 【要約】

【課題】 ノズル詰りなどを生ずることなく熔融 S i 中の B 含有量を低減させ、高純度 S i を得る。

【解決手段】 1400℃以下で分解し H<sub>2</sub> O 及び／又は C O<sub>2</sub> を発生する1種又は2種以上の固体を、A r、H<sub>2</sub>、C O などのキャリアガスと共に熔融 S i 浴中に吹込むことにより、ノズル先端部でのシリコンの酸化を抑えることができ、また固体から分解する大量の H<sub>2</sub> O 又は C O<sub>2</sub> を S i 浴中に導入することができ、B の酸化物ガスをキャリアガスと共に排出する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1400℃以下で分解し H<sub>2</sub>O 及び／又は CO<sub>2</sub> を発生する 1 種又は 2 種以上の固体を、キャリアガスと共に熔融 Si 浴中に吹込むことを特徴とする金属シリコン中のボロン除去方法。

【請求項 2】 前記キャリアガスが Ar、H<sub>2</sub> 及び CO からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の金属シリコン中のボロン除去方法。

【請求項 3】 前記固体が Ca(OH)<sub>2</sub> 及び／又は CaCO<sub>3</sub> であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の金属シリコン中のボロン除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属シリコン中のボロン除去方法に関し、半導体あるいは太陽電池に用いられる高純度シリコンの製造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体や太陽電池に用いる Si は半導体特性を呈示する程高純度（一般に 6-N 以上といわれる）が必要で、従来金属シリコンを塩化して得たシランガスを精製して不純物を除き再びこれを還元して高純度の Si を得る方法が用いられている。この方法はコストが高く特に太陽電池用として利用される Si はコストダウンのため、冶金的な精製方法が検討されている。例えば特公平 5-31488 号公報には熔融金属シリコンに粉状の珪石を吹込み SiO ガスを発生させ、該 SiO ガスを還元剤が充填した層内で金属 Si に還元することにより高純度シリコンを得ようとする方法が提案されている。

【0003】 さらに、特開平 5-246706 号公報には、冶金用シリコンを出発原料として熔融し、熔融シリコンと上部に設けた電極間にアークをとばすとともに、不活性ガス、好ましくは酸化性ガスを添加することにより精製し、高純度シリコンを得る方法が提案されている。ところで金属 Si 中には通常 20 ppm 程度のボロン（B）が含まれており、冶金的方法では、特にこの Si 中の B の除去が難しく、多くの研究がなされてきた。冶金的に Si 中の B を除去する方法としては、例えば、特開平 4-193706 号公報あるいは特開平 5-246706 号公報に、H<sub>2</sub>O、又は CO<sub>2</sub> もしくは O<sub>2</sub> ガスを Si 浴中に吹込むことにより、B を酸化して除去する方法が提案されており、同時に SiO<sub>2</sub>、CaO、CaCl<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> などを吹込むことによりその効果をさらに高めている。また、特開昭 58-130114 号公報にはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物を含有するスラグとシリコンを混合して溶解することによって B を除去する方法が示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述の特開平 4-19

3706 号公報あるいは特開平 5-246706 号公報に示される方法では、Si 中の B と反応する H<sub>2</sub>O あるいは CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> などの酸化性ガスは気体で吹き込まれるため、Si 中に吹き込まれるとすぐに Si を酸化し、一部 SiO<sub>2</sub> などが生成する。このため、ノズル先端がつまり易く、また量も限定されたものになるため、安定な操作を行うことが難しかった。また、特開昭 58-130114 号公報に開示されている方法では、熔融時にすべての反応が終り、原理的にはスラグと Si の間の B の分配平衡によって除去できる限度が決まるため、太陽電池に利用できる程度に B 含有量を低減することはできず、予備的な処理の域を出ないという問題があった。

【0005】 本発明はこれらの問題を解決し吹き込みノズル詰まり等を生ずることなく、精度よくボロンを除去することができる技術を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記の問題点を以下の方法によって解決したものである。すなわち、その技術手段は、1400℃以下で分解し H<sub>2</sub>O 及び／又は CO<sub>2</sub> を発生する 1 種又は 2 種以上の固体を、キャリアガスと共に熔融 Si 浴中に吹込むことを特徴とする金属シリコン中のボロン除去方法である。

【0007】 固体を Si 浴中に搬送するキャリアガスには Ar、H<sub>2</sub>、CO などが用いられる。また、前記固体としては、Ca(OH)<sub>2</sub> あるいは、CaCO<sub>3</sub> 又はこれらの混合物が用いられるが、1400℃以下で分解して H<sub>2</sub>O あるいは CO<sub>2</sub> を発生するものであれば何でもよい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明によれば、Si 浴中に吹込まれた固体は、Si 浴中で Si 浴の温度によって分解し、H<sub>2</sub>O あるいは CO<sub>2</sub> を発生する。この発生 CO<sub>2</sub> あるいは H<sub>2</sub>O が酸化ガスとして Si 中の B と反応し B の酸化物ガスを生成し、キャリアガスとともに Si 浴外に排出されることによって、Si 中の B が除去される。

【0009】 1400℃以下の温度で分解し H<sub>2</sub>O あるいは CO<sub>2</sub> を発生する固体（以下固体吹き込み物と称す）が Si 浴内に吹き込まれると分解により急激なガス発生が起り、これによる Si の攪拌と反応界面積の増大が起り、反応を有利に進めることができると同時に、ノズル先端部でのシリコン酸化を抑えることができ、ノズル詰りを防ぐことができる。また、大量の Si を処理する場合でも、十分な攪拌と反応界面積を確保することができる。さらにこの方法では、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> などを固体で吹き込むため、大量の H<sub>2</sub>O あるいは CO<sub>2</sub> を容易に Si 浴中に導入することが可能となり、反応時間を短縮することができる。搬送ガスは固体吹き込み物の搬送の役目であるが、ガス種としては Si に対して不活性な Ar 又は反応生成物として出てくる H<sub>2</sub>、CO などが望ましい。また実験から固体吹き込み物の添加量には、毎分吹き

込まれる固体吹込み物から発生する $H_2O$ 及びまたは $CO_2$ の量を $m$  (g/min)とし、処理する $Si$ の量を $M$  (kg)、処理時間 $(t)$ 分としたとき、下記の範囲が適当である。

【0010】

$$m \geq (12 \times M) / t \quad (g/min)$$

なお、固体吹込み物の粒径は100mesh以下が好ましい。100meshを越えるとノズル詰りなどで、吹込みが安定せず好ましくない。

【0011】

【実施例】Bを22ないし7ppm含む表1に示すシリコン20kgをAr雰囲気下、シリカるつぼ中で溶解した。溶湯温度1500℃で、アルミナ管で被覆した内径8mmのシリカチューブを上方から溶湯内に浸漬し、5l/minでキャリアガスを吹き込んだ。この際、 $Ca(OH)_2$  (平均粒径325mesh)、 $CaCO_3$  (平均粒径200mesh) ないし $MgCO_3$  をキャリアガスと共に、熔融シリコン中に吹き込んだ。吹込時間\*

\*を20～120分間とし、冷却、固化後のシリコン中のB量含有量をICP法により分析した。これらをまとめて表2に示す。

【0012】これらの結果より、熔融シリコン中で $H_2O$ ないし $CO_2$ を発生する固体をシリコン中に吹き込むことにより、シリコン中のBを低下させることができる。とりわけ、実施例No. 1～5に比較すると明らかなように、 $m^* = 12M/t$  (ここで、 $M$ ；シリコン量kg、 $t$ ；吹込時間min)で規定される $m^*$ よりも発生ガス量を大きくした場合にその効果は大きい。

【0013】なお、これらの処理によりシリコン中に入るCaの量は最大90ppmであり、この量はシリコンインゴットを製造する際に一方向凝固精製を行うことにより除去可能な量であり、問題はなかった。また、吹き込みノズルの閉塞や、ガス発生時の突沸による熔融シリコンの飛散は観察されなかった。

【0014】

【表1】

(ppm)

供試材	B	C	Al	Fe	Ca	P
a	22	75	250	510	200	25
b	7	50	150	250	50	25

【0015】

【表2】

No.	供試材	キャリアガス	添加固体	発生ガス		吹込み時間 (min)	$m^*$	処理後の B含有量 (ppm)
				種類	量 (g/min)			
1	a	Ar	$Ca(OH)_2$	$H_2O$	10	20	12	21
2	a	Ar	$Ca(OH)_2$	$H_2O$	10	30	8	15
3	a	Ar	$Ca(OH)_2$	$H_2O$	10	60	4	6
4	a	Ar	$Ca(OH)_2$	$H_2O$	10	120	2	2
5	a	Ar	$Ca(OH)_2$	$H_2O$	3	60	4	21
6	a	Ar	$CaCO_3$	$CO_2$	20	80	3	4
7	b	Ar	$Ca(OH)_2$	$H_2O$	10	120	2	<1
8	b	$H_2$	$CaCO_3$	$CO_2$	20	120	2	<1
9	b	$H_2$	$Ca(OH)_2$ $CaCO_3$	$H_2O$ $CO_2$	5 5	80 80	3 3	3 4
10	b	Ar	( $MgCO_3$ )	$CO_2$	5	60	4	5

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、 $Si$ から最も除去することが難しいBを除去できることとなった。従って、AlやCa、Feなどを除去する従来の方法を組合せるこ

とにより、金属 $Si$ から安価かつ大量に太陽電池用の原料 $Si$ を製造することができる。これにより現在特に発展が期待されている太陽電池産業で唯一ネックポイントとなっている原料問題を解決することができる。